

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-200142

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

E

B 2 3 C 3/28

B 2 3 C 3/28

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-3091

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月10日

(71) 出願人 000006895

矢崎総業株式会社

東京都港区三田 1 丁目 4 番 28 号

(72) 発明者 豊田 和弘

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72) 発明者 佐藤 賢次

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72) 発明者 池谷 剛

静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(74) 代理人 弁理士 瀧野 秀雄 (外 1 名)

最終頁に続く

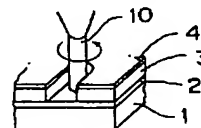
(54) 【発明の名称】 太陽電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高性能な太陽電池を歩留まりよく製造する方法を提供する。

【解決手段】 C I S 系薄膜太陽電池の製造において、C I S 系薄膜／バッファ層、及び、C I S 系薄膜／バッファ層／T O C (透明導電膜) の少なくとも一方を高速で回転するエンドミルによりパターンニングする。その際、エンドミルの回転速度は、好適には、1～5 万 r . p . m とし、また、エンドミルの刃先の高さ方向及び刃先の加重を制御する。

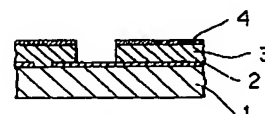
(a)



(b)



(c)



1…基板  
2…Mo膜  
3…C I S 膜  
4…C d S 膜  
10…エンドミル

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CIS系薄膜太陽電池の製造において、CIS系薄膜／バッファ層、及び、CIS系薄膜／バッファ層／TOC（透明導電膜）の少なくとも一方を高速で回転するエンドミルによりパターンニングすることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項2】 CIS系薄膜が $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInGaSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuIn}(\text{SSe})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SSe})_2$  及び $\text{CuInGaS}_2$  から選ばれ、バッファ層が $\text{CdS}$ 、 $\text{In}_x\text{Se}_y$ 、 $\text{ZnS}$  及び $\text{In}_x(\text{OH})_y$  から選ばれ、そして、TCOが $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnO:Al}$ 、ITO、 $\text{In}_2\text{O}_3$  及び $\text{SnO}_2$  から選ばれることを特徴とする請求項1記載の太陽電池の製造方法。

【請求項3】 エンドミルの回転速度が1～5万r.p.mであることを特徴とする請求項1又は2記載の太陽電池の製造方法。

【請求項4】 エンドミルの刃先の高さ方向及び刃先の加重を制御することを特徴とする請求項1、2又は3記載の太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高性能なCIS型太陽電池を歩留まりよく製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】CIS( $\text{CuInSe}_2$ )系化合物半導体を有する太陽電池は、CIS型太陽電池として斯界で知られている。

【0003】図5(a)～(f)は、従来の太陽電池の製造方法の一例を示す主要工程の概略断面図である。図6は、従来の太陽電池の製造方法におけるCIS膜／CdS膜をパターンニングする工程の説明図であって、

(a)は、パターンニング工程の斜視図であり、(b)は、パターンニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。図7は、従来の太陽電池の製造方法におけるZnO膜を製膜する工程で形成されたZnO膜の断面を示す概略断面図である。図8は、従来の太陽電池の製造方法におけるCIS膜／CdS膜／ZnO膜をパターンニングする工程の説明図であって、(a)は、パターンニング工程の斜視図であり、(b)は、パターンニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。

【0004】従来、CIS型太陽電池は、図5(a)～(f)に示されるような各工程を順次経て製造されている。

【0005】即ち、従来のCIS型太陽電池は、例えば、基板上1にMo膜2を形成する工程【図5

(a)】、Mo膜2をパターンニングする工程【図5

(b)】、基板1/Mo膜2上にCIS薄膜3及びCdS膜4を順次形成する工程【図5(c)】、CIS膜3

／CdS膜4をパターンニングする工程【図5(d)】、ZnO膜5を製膜する工程【図5(e)】、及び、CIS薄膜3/CdS膜4/ZnO膜5をパターンニングする工程【図5(f)】の各工程図を順次経て製造されている。

【0006】上記工程【図5(b)】のMo膜2のパターンニングは、上記工程【図5(a)】で製膜されたMo膜2をレーザースクライブ法を用いて行われる。なお、Mo膜2のパターンニングは、予め、上記工程【図5(a)】の成膜時にマスクを用いても行うことができる。

【0007】上記工程【図5(d)】のCIS膜3/CdS膜4のパターンニング及び上記工程【図5(f)】のCIS膜3/CdS膜4/ZnO膜5のパターンニングは、図6(a)及び図8(a)に示されるように、固定刃30を用いたメカニカルスクライブ法により行われている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記工程【図5

(d)】のCIS膜3/CdS膜4の積層膜のメカニカルスクライブ法によるパターンニングにおいては、①加工時の応力により図6(b)及び(c)に示されるような積層膜の膜割れ及び剥離が発生し、これらが図7に示すような次工程【図5(e)】のZnO膜5の成膜不良による接触不良を起こすこと、②CIS膜3/CdS膜4の積層膜を完全に除去できないことによりショートや断線を起こすこと、③図6(c)に示されるようなCIS又は $\text{MoSe}_x$ が残留してZnO膜とMo膜との接触面の抵抗が増加すること等の問題がある。

【0009】また、上記工程【図5(f)】のCIS膜3/CdS膜4/ZnO膜5の積層膜のメカニカルスクライブ法によるパターンニングにおいては、④加工時の応力により図8(b)及び(c)に示されるような積層膜の膜割れ及び剥離が発生し、これらが図8(b)に示すような接触部分の破壊を起こすこと、⑤図8(c)に示すようにCIS膜3又は $\text{MoSe}_x$ がMo膜2の表面に残留するため上記②、③に示すような接続不良が発生し、その結果、セルを複数接続した際に生じる直列抵抗の増大によって、太陽電池の性能低下が起こってしまうこと等の問題がある。

【0010】上記の問題により、従来の太陽電池の製造方法では、歩留まりが悪く、高性能な太陽電池を製作できない。

【0011】本発明は、かかる問題を解決することを目的としている。即ち、本発明は、高性能な太陽電池を歩留まりよく製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本第1発明は、CIS系薄膜太陽電池の製造において、CIS系薄膜／バッファ層、及び、CIS系薄膜／バッファ層／TOC（透

(3)

3

明導電膜)の少なくとも一方を高速で回転するエンドミルによりパターンニングすることを特徴としている。

【0013】本第2発明は、第1発明において、CIS系薄膜が $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInGaSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuIn}(\text{SSe})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{InGa})(\text{SSe})_2$ 及び $\text{CuInGaS}_2$ から選ばれ、バッファ層が $\text{CdS}$ 、 $\text{In}_x\text{Se}_y$ 、 $\text{ZnSe}$ 及び $\text{In}_x(\text{OH})_y$ から選ばれ、そして、TCOが $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnO:Al}$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SnO}_2$ から選ばれることを特徴としている。

【0014】本第3発明は、第1又は2発明において、エンドミルの回転速度を1〜5万r.p.m.とすることを特徴としている。

【0015】第4発明は、第1、2又は3発明において、エンドミルの刃先の高さ方向及び刃先の加重を制御することを特徴としている。

【0016】本発明において用いられる基板は、例えば、ソーダライムガラスであるが、本発明の目的に反しないかぎり、従来太陽電池の製造において用いられている、セラミック基板、金属等のいかなる基板をも用いることができる。

【0017】本発明においては、CIS( $\text{CuInSe}_2$ )系化合物半導体によるCIS膜は、例えば、ガラス基板上にMo膜をスパッタリングによって作成し、次に、Inあるいは $\text{In-Se}$ 化合物とCuあるいは $\text{Cu-Se}$ 化合物を真空蒸着によって順次成膜した後、Se蒸気雰囲気中にて加熱処理して形成される。

【0018】また、本発明においては、CdS膜は、溶液成長法又は真空蒸着法により形成され、ZnO膜は、スパッタリングにより形成される。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の太陽電池の製造方法を図1〜3及び上記図5に基づいて説明する。

【0020】図1は、本発明の太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜をパターンニングする工程の一例を示す説明図であって、(a)は、パターンニング工程の斜視図であり、(b)は、パターンニング後の表面を示す平面図であり、そして、図1(c)は、その断面を示す概略断面図である。図2は、本発明の太陽電池の製造方法におけるZnO膜を製膜する工程の一例を示す説明図であって、(a)は、製膜後の表面を示す平面図であり、そして、(b)は、その断面を示す概略断面図である。図3は、本発明太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜/ZnO膜をパターンニングする工程の一例を示す説明図であって、(a)は、パターンニング工程の斜視図であり、(b)は、パターンニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。図4は、本発明により製造された太陽電池(A)及び従来の太陽電池(B)のI-V特性を示す図であ

4

る。

【0021】図5(a)に示すように、基板上1にMo膜2をスパッタリングによって1〜2 $\mu$ mに堆積させる。その後、図5(b)に示すように、Mo膜2を紫外線領域の短い波長を有するレーザであるエキシマレーザによるレーザスクライブ法によりパターンニングし、短冊状のMo膜2(電極層)を形成する。次に、図5(c)に示すように、基板1/Mo膜2上にP型のCIS( $\text{CuInSe}_2$ )膜3及びN型のCdS膜4をスパッタリング、溶液成長法、真空蒸着法等により順次形成する。

【0022】このように形成されたCIS膜3/CdS膜4を図1(a)に示すように回転速度1〜5万r.p.m.のエンドミル10を用いてパターンニングする。続いて、図5(e)に示すように、N型の透明電極であるZnO膜5をスパッタリングにより製膜する。その後、図3(a)に示すように、CIS膜3/CdS膜4/ZnO膜5を回転速度1〜5万r.p.m.のエンドミル10を用いてパターンニングして、溝6を形成することにより、各短冊状Mo膜(電極)2の表面を露呈させて光起電力発生層の各ユニットに分離させる。続いて、各ユニットが直列接続されて化合物半導体薄膜による太陽電池が形成される。

【0023】本発明では、上述のようにCIS膜3/CdS膜4を高速で回転するエンドミルによりパターンニングするので、図1(b)、(c)に示されるように、固定刃による加工後の表面に従来生じていた膜割れ及び膜全体の剥離【図6(b)、(c)参照】がないし、また、図1(c)に示すように、従来生じていたCIS及びMoSe<sub>x</sub>の残留【図6(b)、(c)参照】がない。そのため、図2(a)、(b)に示されるように、ZnO膜5の製膜不良がなく、また、良好なZnO膜5とMo膜2との接触が可能となる。

【0024】そして、本発明では、上述のようにCIS膜3/CdS膜4/ZnO膜5を高速で回転するエンドミルによりパターンニングするので、図3(b)、(c)に示されるように、固定刃による加工後の表面に従来生じていた膜割れ及び膜全体の剥離【図8(b)、(c)参照】がないし、また、図3(c)に示すように、従来生じていたCIS及びMoSe<sub>x</sub>の残留【図8(b)、(c)参照】がない。

【0025】また、上述のようにエンドミル10によりパターンニングした本発明による太陽電池(A)及び固定刃30によりパターンニングした従来技術による太陽電池(B)のI-V特性は、図4に示される。さらに、解放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流( $I_{sc}$ )、曲線因子(FF)及びエネルギー変換効率( $\eta$ )は、次の表1に示される。

【0026】

【表1】

(4)

	Voc (mV)	Isc (mA)	FF	$\eta$ (%)
A	1.889	101.46	0.436	5.15
B	1.656	81.31	0.340	2.86

【0027】図4及び表1から明らかなように、本発明による太陽電池(A)は、従来技術による太陽電池(B)と比べて、全ての特性において向上している。

【0028】

【発明の効果】CIS膜3/CdS膜、及び、CIS薄膜/CdS膜/ZnO膜の膜割れ並びに膜全体の剥離がなく、また、CIS及びMoSe<sub>x</sub>の残留もないので、ZnO膜の成膜不良がなく、また、各ユニットセルの直列接続不良がなくなる。そのために、高性能な太陽電池を歩留まりよく製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜をパターニングする工程の一例を示す説明図であって、(a)は、パターニング工程の斜視図であり、(b)は、パターニング後の表面を示す平面図であり、そして、(c)は、その断面を示す概略断面図である。

【図2】本発明の太陽電池の製造方法におけるZnO膜を製膜する工程の一例を示す説明図であって、(a)は、製膜後の表面を示す平面図であり、そして、(b)は、その断面を示す概略断面図である。

【図3】本発明太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜/ZnO膜をパターニングする工程の一例を示す説明図であって、(a)は、パターニング工程の斜視図であり、(b)は、パターニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。

【図4】本発明により製造された太陽電池(A)及び従来の太陽電池(B)のI-V特性を示す図である。

【図5】従来の太陽電池の製造方法の一例を示す主要工程の概略断面図である。

【図6】従来の太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜をパターニングする工程の説明図であって、

(a)は、パターニング工程の斜視図であり、(b)は、パターニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。

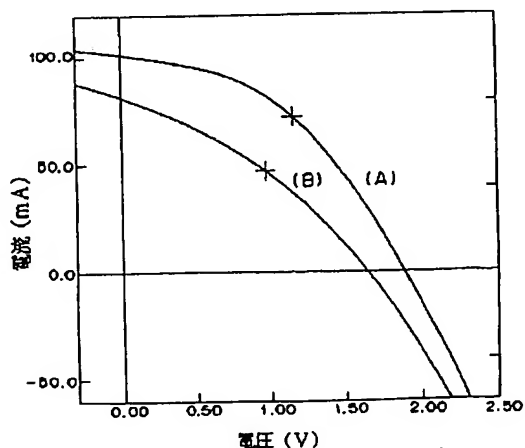
【図7】従来の太陽電池の製造方法におけるZnO膜を製膜する工程で形成されるZnO膜の断面を示す概略断面図である。

【図8】従来の太陽電池の製造方法におけるCIS膜/CdS膜/ZnO膜をパターニングする工程の説明図であって、(a)は、パターニング工程の斜視図であり、(b)は、パターニング後の表面を示す平面図であり、(c)は、その断面を示す概略断面図である。

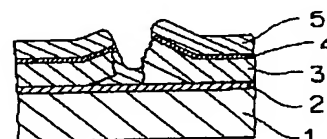
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 Mo膜
- 3 CIS膜
- 4 CdS膜
- 5 ZnO膜
- 6 溝
- 10 エンドミル
- 30 固定刃

【図4】

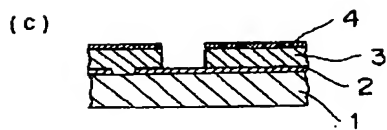
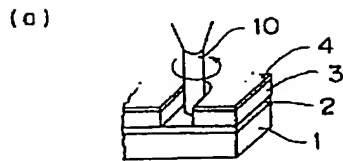


【図7】



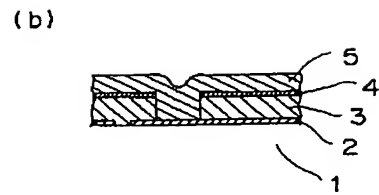
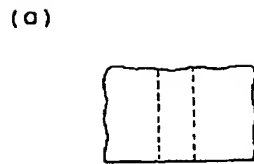
(5)

【図1】



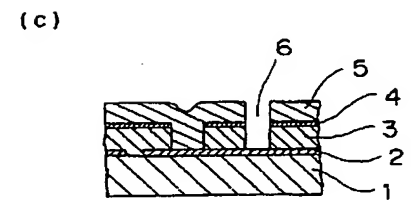
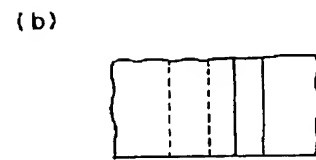
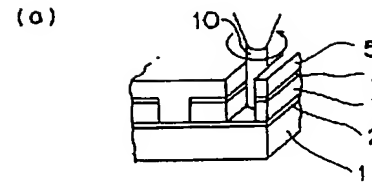
1…基板  
2…Mo膜  
3…CIS膜  
4…CdS膜  
10…エンドミル

【図2】



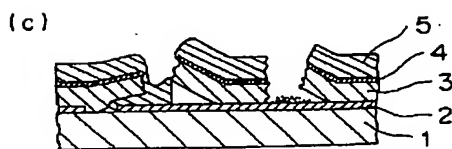
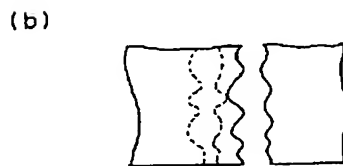
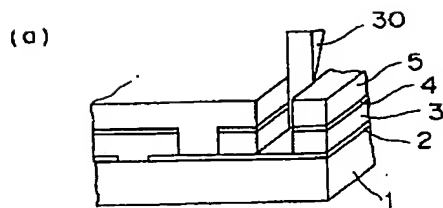
5…ZnO膜

【図3】



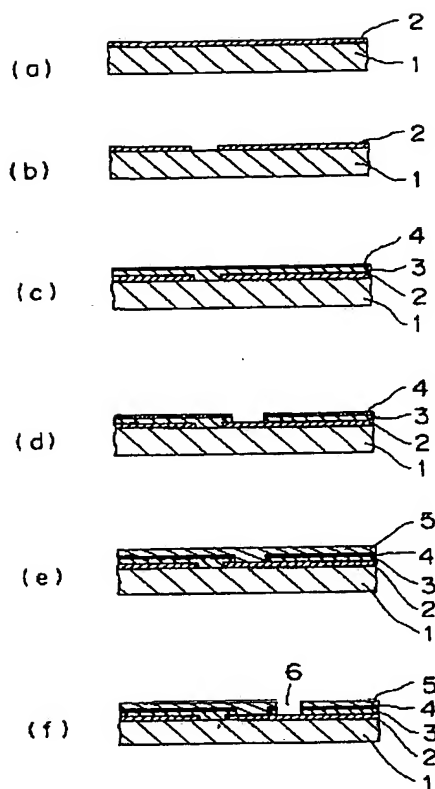
6…溝

【図8】

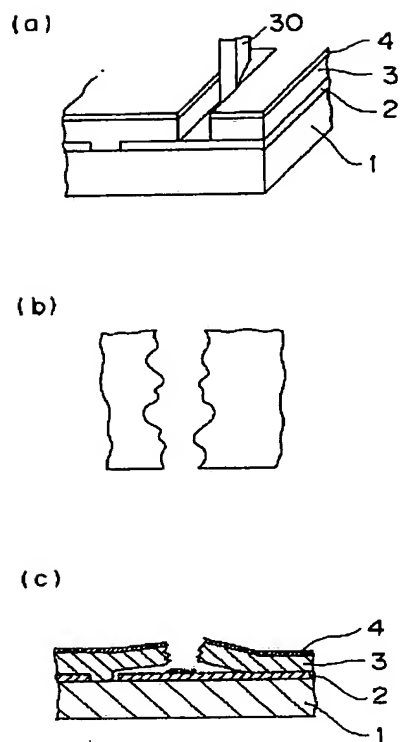


(6)

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 神谷 武志  
静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72)発明者 望月 紀雄  
静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72)発明者 中川 伸一  
静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72)発明者 中村 真砂美  
静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内

(72)発明者 鈴木 和枝  
静岡県裾野市御宿1500 矢崎総業株式会社  
内